

⑱ 公開特許公報 (A)

昭63-107781

⑲ Int.C1.⁴B 05 D 7/14
5/00
7/24

識別記号

301
302

府内整理番号

A-8720-4F
K-6122-4F
F-8720-4F
U-8720-4F
B-8720-4F

⑳ 公開 昭和63年(1988)5月12日

B 32 B 15/08

G-2121-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

㉓ 発明の名称 亜鉛めっき鋼板の防錆塗装方法

㉔ 特願 昭61-251940

㉕ 出願 昭61(1986)10月24日

㉖ 発明者 福島一郎 神奈川県横浜市港南区丸山台2-36-30 メガロン丸山台303

㉗ 発明者 岡田博邦 埼玉県桶川市泉1-6-17

㉘ 発明者 井上忠良 神奈川県横浜市保土ヶ谷区藤塚町200-2

㉙ 出願人 株式会社 日本ダクロ 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町字下耕地49番5
シヤムロツク

㉚ 代理人 弁理士 松井政広 外1名

明細書

1 発明の名称

亜鉛めっき鋼板の防錆塗装方法

2 特許請求の範囲

- 1 亜鉛めっき(亜鉛合金めっきを含む)鋼板に
クロム酸 0.3~1.0モル/ℓ
リン酸 0.1~1.0モル/ℓ
アルコール化合物 0.1~1.0モル/ℓ
からなる水性クロメート処理液を塗布し、80~
150℃で還元焼付け処理し、さらにその上に、
イ) 2価フェノールのジグリシジルエーテル
4.0~9.0重量部
ロ) 2価フェノール 5~35重量部
ハ) i) ジイソシアナート xモル
ii) 2価フェノール xモル
iii) 長鎖脂肪族ポリエーテルグリコール
1モル

のモル比(ただし xは2~6)で反応させた反応生成物よりなる共反応性界面活性剤

2~15重量部

の反応生成物よりなる、平均分子量約800~
20,000の水分散性エポキシ樹脂のエマルジョンの固形分100重量部に対して
微粉シリカ 1.0~2.0重量部
シランカプリング剤 0.1~3.0重量部
からなる無機有機複合塗料を塗布し、80~
150℃で焼付けすることからなる金属の防錆塗装法。

3 発明の詳細な説明

<技術分野>

本発明は防食塗装法に関する。

<発明に背景>

近来、国内においても外国においても、降雪時に道路に融雪塩を散布することが行なわれるため、自動車用鋼板の防錆に対する要求が益々高くなり、亜鉛めっき鋼板、亜鉛合金めっき鋼板にクロメート処理を施し（特公昭47-8882に見られるいわゆるジンクロメタル処理では還元処理温度が240 °Cないし280 °Cに達する）、その上にジンクリッヂ塗料を塗るか、あるいは無機有機複合樹脂塗料（特公昭60-50179）に見られるようなエポキシ樹脂エマルジョンとシリカ微粉末とアルコキシラン化合物の混合物からなるを塗布して200ないし300 °Cで焼き付けする防錆塗装鋼板の使用が増大している。

一方、自動車の燃料消費節約対策として、板厚を薄くして重量を軽減しようとする傾向があり、板厚を薄くすることによる衝撃に対する安全性を

る塗装法を開発した。

<発明の構成>

即ち、本発明によれば、

亜鉛めっき（亜鉛合金めっきを含む）鋼板に
クロム酸 0.3~1.0モル/ℓ
リン酸 0.1~1.0モル/ℓ
アルコール化合物 0.1~1.0モル/ℓ
からなる水性クロメート処理液を塗布し、80~150 °Cで還元焼付け処理し、さらにその上に、
イ) 2価フェノールのジグリジルエーテル 4.0~9.0重量部
ロ) 2価フェノール 5~35重量部
ハ) i) ジイソシアナートxモル
ii) 2価フェノールxモル
iii) 長鎖脂肪族ポリエーテルグリコール 1モル
のモル比（ただしxは2~8）で反応させた反応生成物よりなる共反応性界面活性剤 2~15重量部
の反応生成物よりなる、平均分子量約800~

補完するために、高張力鋼板の使用が考慮されている。しかし高張力鋼板はプレス加工が困難である。

従ってプレス時には普通鋼板の軟かさを有し、その後の工程で高張力鋼板になることができれば極めて望ましい。実際、成形加工時には普通鋼板の軟かさを保ち、自動車車体製造工程上必ず通過する電着塗装の焼付条件（180~180 °Cで20分ないし30分）下で硬化して高張力鋼板に変わるBH鋼板（ベークハードニングスチール）が既にこの目的のために開発されている。

しかしながら今日までに知られているクロメート処理および無機有機複合樹脂塗料による防錆塗装においては前述のように200 °C以上の温度で焼付けが行なわれるために、スキバス等の後処理なしではBH鋼板の特性は引き出せない。

このような状況のもとに、本発明者らは鋭意研究の結果、BH鋼板の特性を損ねることのない、低温で還元処理できるクロメート処理と、160 °C以下の温度で焼付けできる無機有機複合塗料によ

20,000の水性分散性エポキシ樹脂のエマルジョンの固形分100重量部に対して

微粉シリカ	10~200重量部
シランカプリング剤	0.1~30重量部

からなる無機有機複合塗料を塗布し、80~150 °Cで焼付けすることからなる金属の防錆塗装法が提供される。

ここにいうクロム酸とはCrO₃のことである。アルコール化合物とは狭義のアルコール類、グリコール類、糖類、等の水酸基を有する化合物である。

本発明の水性クロメート処理液は0.1モル/ℓまでの濃度の鉻酸および/または有機酸を含有してもよい。鉻酸とは硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸等の無機酸を意味し、有機酸とは醋酸、乳酸、酒石酸、コハク酸等の還元性の有機酸を意味する。これらは本発明の組成物においては必須成分でない。

従来の水性クロメート処理液は有機酸およびその誘導体が還元剤であったために、その還元処理

温度が240～280℃にも達したが、本発明においてはアルコール化合物を還元剤とし、リン酸が還元反応の促進剤として作用するので、80～150℃で還元できる。本発明の組成物において有機酸は必須成分でないが、還元触媒として作用するので、これを使用することは好ましく、6価クロムは効率よく3価クロムに還元され、80℃で90%、100℃で95%以上の還元率を示す。

本発明においていう

- 「イ) 2価フェノールのジグリシジルエーテル
40～90重量部
- ロ) 2価フェノール 5～35重量部
- ハ) i) ジイソシアナートxモル
ii) 2価フェノールxモル
iii) 長鎖脂肪族ポリエーテルグリコール 1モル
のモル比(ただし x は2～6)で反応させた反応生成物よりなる共反応性界面活性剤
2～15重量部

け温度を必要としたのに対し、本発明方法で使用する塗装剤は150℃以下で焼付けができる。

<発明の具体的開示>

以下本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例

攪拌機を備えた容器に定量のイオン交換水と無水クロム酸を加えて攪拌下に完全に溶解する。ついで、定量のリン酸とエチレングリコールの混合物を加えて均一に溶解してクロメート処理液とする。

エポキシ樹脂-微粉シリカ-アルコキシラン配合物は、攪拌機を備えた容器にエポキシ樹脂エマルジョンを計量注入し、攪拌下に定量のアルコキシランを加え、均一にした後、微粉シリカを徐々に加え、均一にする。

の反応生成物よりなる、平均分子量約800～20,000の水性分散性エポキシ樹脂のエマルジョン」とは特開昭59-88125号に詳細に記されているエポキシ樹脂を含む組成物であって、市販品としては例えば、東都化成(株)より「アクアート35201」の商標名で入手される。

ここにいう「微粉シリカ」とは「エロシル」(商標名)によって代表される、珪素塩化物の気相加水分解によって得られるいわゆるフュウムドシリカ、あるいは水を分散媒とし、無水珪酸の超微粒子を水中に分散せしめたことによって得られる粒径が1～100μのいわゆるコロイダルシリカまたはシリカゲルと呼ばれる微粉シリカである。

ここにいう「シランカプリング剤」とはアミノアルコキシラン、エポキシシラン、グリシドキシランのような、一般にシランカプリング剤と呼ばれているものである。

従来のエポキシ樹脂エマルジョンを使用した無機有機複合樹脂塗装剤が、200℃以上の焼き付

クロメート処理液は、

	Cr O ₃	H ₃ PO ₄	アルコール化合物
A	0.6 mol	0.3 mol	EG ¹ 0.5 mol
B	0.6 mol	1.0 mol	EG ¹ 0.5 mol
C	0.6 mol	0.3 mol	EG ¹ 0.1 mol
D	0.6 mol	0.3 mol	EtOH ² 0.5 mol
E	0.6 mol	1.0 mol	蔗糖 0.5 mol

¹ エチレングリコール

² エタノール

の5種類を調製した。

エポキシ樹脂-微粉シリカ-アルコキシラン混合塗装物としては、

a	アクアート35201	40重量部
	エロシル200	7.2重量部
	ヤーブロピルアミノトリエトキシラン	2重量部
b	アクアート35201	40重量部
	スノーテックスN	3.6重量部
	ヤーグリンドキシプロビルトリメトキシラン	2重量部

c アクアトート35201 40重量部
 スノーテックスC 36重量部
 β -(3,4エポキシクロヘキシル)エチル
 トリメトキシシラン 2重量部
 の3種を調製した。

予め脱脂した、目付量20g/m²の片面亜鉛ニッケル合金めっきした鋼板に上に調製したクロメート処理液をクロム付着量が10~500mg/m²になるように、バーコーター、ロールコーラー等の公知の手段で塗装し、最高温度120°Cで焼き付けた。このクロメート処理層を第一層と称する。

さらに上に調製したエポキシ樹脂エマルジョン-微粉シリカ-アルコキシシラン混合物を乾燥膜重が1.5μとなるように、先にクロメート処理した鋼板上に、バーコーター、ロールコーラー等の公知の手段で塗装し、最高温度120°Cで焼き付けた。この塗装層を第二層と称する。

結果は次の表にまとめて示した。

表中、

¹ Cr還元率はクロメート処理塗装鋼板を市販のアルカリ脱脂処理液中を通過させた時に未還元のCr⁶⁺は処理液中に溶出するので、初期Cr付着量と処理液通過後の鋼板上のCr付着量の比率で表わした。

² 耐食性は複合腐食試験(塩水噴霧→乾燥→湿润3サイクル/日)による100サイクル後の結果を示す。

◎: 赤錆発生0%、○: 同20%、△: 同50%
 ×: 80%以上

³ 加工部とは円筒紋部(50mm直径×25mm深さ)部を意味する。

⁴ 前記円筒紋部における被膜剥離量により評価した。

◎: 3mg/個以下、×: 5mg/個以上。

この表に見られるように、既知製品は250°Cに熱しないと良好なCr還元率、耐食性、加工性が得られない。

No	処理液	第一層			第二層			耐食性 ²		加工性 ⁴	BH特性
		Cr付着量 (mg/m ²)	焼付温度 (°C)	Cr還元率 ¹ (%)	塗料組成物	膜厚 (μm)	焼付温度 (°C)	平面部	加工部 ³		
1	A	50	120	94	a	1.0	120	◎	◎	◎	◎
2	A	100	120	94	a	1.0	120	◎	◎	◎	◎
3	A	200	120	94	a	1.0	120	◎	◎	◎	◎
4	A	200	80	90	a	1.0	80	◎	◎	◎	◎
実施例5	A	200	120	94	b	1.0	120	◎	◎	◎	◎
6	A	200	120	94	c	1.0	120	◎	◎	◎	◎
7	B	200	80	94	a	1.0	80	◎	◎	◎	◎
8	B	200	120	98	a	1.0	120	◎	◎	◎	◎
9	B	200	120	98	b	1.0	120	◎	◎	◎	◎
10	C	200	80	88	a	1.0	80	◎	◎	◎	◎
11	C	200	120	92	a	1.0	120	◎	◎	◎	◎
12	C	200	120	92	b	1.0	120	◎	◎	◎	◎
13	D	200	120	95	a	1.0	120	◎	◎	◎	◎
14	E	200	120	90	a	1.0	120	◎	◎	◎	◎
比15	市販品1	200	120	20	a	1.0	120	×	×	×	◎
較16	市販品1	200	150	94	a	1.0	250	◎	◎	◎	×
例17	市販品2	200	120	35	a	1.0	120	△	△	×	◎
18	市販品2	200	150	92	a	1.0	250	◎	○	◎	×

DERWENT-ACC-NO: 1988-170853

DERWENT-WEEK: 198825

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Anticorrosive coating of zinc plated steel plate includes applying soln., contg. chromic and phosphoric acids and alcohol cpd. and baking, and applying epoxy! resin paint compsn.

INVENTOR: FUKUSHIMA I; INOUE T ; OKADA H

PATENT-ASSIGNEE: NIHON DACRO SHAMROC[NIDAN]

PRIORITY-DATA: 1986JP-251940 (October 24, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 63107781 A	May 12, 1988	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 63107781A	N/A	1986JP-251940	October 24, 1986

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	B05D7/14 20060101
CIPS	B05D5/00 20060101

CIPS B05D7/24 20060101
CIPS B32B15/08 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63107781 A

BASIC-ABSTRACT:

Aq. chromate treating soln. comprising 0.3-1.0 mole/l or H₂CrO₄, 0.1-1.0 mole/l of H₃PO₄ and 0.1-1.0 mole/l of alcoholic cpd. is coated on Zn-plated (Zn alloy plated) steel plate and baked at 80-150 deg.C and composite paint of inorganic and organic substances contg. water dispersible epoxy resin emulsion with average molecular wts. of 8000-20000 comprising (a) 40-90 pts.wt. of diglycidyl ether of divalent phenol (b) 5-35 pts.wt. divalent phenol and (c) 2-15 pts.wt. of reaction product obtnd. by reacting (1) x moles of diisocyanate, (2) x moles of divalent phenol and (3) 1 mole of long-chain aliphatic polyether glycol, silica fine powder and silane coupling agent in amounts such that solid in epoxy resin emulsion, silica fine powder and silane coupling agent are 100 pts.wt., 10-200 pts.wt. and 0.1-30 pts.wt. respectively, is coated and baked at 80-150 deg.C.

USE/ADVANTAGE - BH steel plate used for producing motor cars is treated without losing the properties of BH steel.

TITLE-TERMS: ANTICORROSION COATING ZINC PLATE STEEL
APPLY SOLUTION CONTAIN CHROMIC
PHOSPHORIC ACID ALCOHOL COMPOUND
BAKE POLYEPOXIDE RESIN PAINT
COMPOSITION

DERWENT-CLASS: A28 A82 G02 M14 P42 P73

CPI-CODES: A05-A02; A05-G03; A05-G04; A08-M01D; A08-R06A;
A12-B04C; A12-T05; G02-A02G; G02-A02H; G02-A05E;
M14-D03;

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-
NUMBERS:** ; 0868U ; 1694U ; 1711U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0013 0205 0218 0231 1282 1297 1300 1363
1369 1587 1594 1601 1758 2218 2299 2307 2430
2439 2504 2585 2728 2829 3252 3293 3300

Multipunch Codes: 028 038 04- 040 150 198 199 209 213 217 220 226
229 240 303 308 310 311 336 341 397 40- 42& 431
436 47& 477 52& 54& 57& 575 583 589 597 600
656 672 720 721

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1988-076098

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1988-130615